

JP00/6408  
日 本 国 特 許 庁PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EJU

REC'D 28 NOV 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第269936号

出 願 人

Applicant (s):

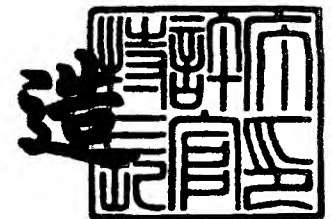
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087787

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110322000

【提出日】 平成11年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 33/12

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイ  
ヨン株式会社商品開発研究所内

【氏名】 笠井 俊宏

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 田口 栄一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチゾル用重合体微粒子、それを用いた非ハロゲン系プラスチゾル組成物、およびそれを用いた物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン原子を含有せず、かつ窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が  $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とするプラスチゾル用重合体微粒子。

【請求項 2】 アマニ油による吸油量が  $0.8 \text{ cc/g}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載のプラスチゾル用重合体微粒子。

【請求項 3】 重合体微粒子を与えるモノマーの 50 質量%以上が、アルキルメタクリレートおよび/またはアルキルアクリレートであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のプラスチゾル用重合体微粒子。

【請求項 4】 重合体微粒子が、粒子の中心部から表層部にかけて同心円状に 2 段階以上の組成の異なる重合体層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 記載のプラスチゾル用重合体微粒子。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 記載のプラスチゾル用重合体微粒子を用いた非ハロゲン系プラスチゾル組成物。

【請求項 6】 請求項 5 記載の非ハロゲン系プラスチゾル組成物を使用した物品

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少量の可塑剤で配合でき、低粘度で可使用時間が長く貯蔵安定性に優れた非ハロゲン系プラスチゾルを与えることのできる重合体微粒子、それを用いた非ハロゲン系プラスチゾル組成物、およびそれを用いて得られる優れた強度を有する物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

可塑剤を媒体とし重合体微粒子を分散させて成るプラスチゾルは、多岐に渡る

工業分野において利用されている。特に塩化ビニル系重合体を用いたプラスチゾルはその優れた物性により、壁紙、自動車用アンダーコート、自動車用ボディーシーラー、カーペットバックング材、床材、塗料、玩具等の広範な分野で使用されており、その産業的価値は多大である。

【0003】

塩化ビニル系プラスチゾルの特徴は、成膜した時の強度、伸度、ゴム弾性、可撓性、低温特性、制振性など種々の優れた硬化塗膜物性もさることながら、これを加工する前のプラスチゾルの状態における作業性および加工性に優れていることが挙げられる。

例えば壁紙用途では、高速カレンダー加工を可能にするため、非常に低粘度で流動性に富み、かつ短時間での加熱により良好に成膜することのできる塩化ビニル系プラスチゾルが使用されている。

また人形や模型などの用途では、スラッシュ成形加工における良好な流動性を実現するため、低粘度で流動性に富み、かつ加熱により速やかに強靱な被膜を与えることのできる塩化ビニル系プラスチゾルが使用されている。

【0004】

こうした塩化ビニル系プラスチゾルの優れた作業性や加工性を実現する技術として多くの特許が公開されており、例えば、作業性や加工性に優れた塩化ビニル系プラスチゾルとして特開平10-231322号公報等を挙げることができる。該公報では、少ない可塑剤量で容易に配合でき、低粘度のプラスチゾル組成物を与え、加熱によりすみやかに成膜でき、強靱な硬化塗膜を与えることができるという、作業性および加工性に優れた塩化ビニル系プラスチゾルが提案されている。

【0005】

しかしながら、上記公報により提案された塩化ビニル系プラスチゾルを始めとして、すべての塩化ビニル系プラスチゾル製品は、これを焼却した時に塩化水素ガスを発生する。この塩化水素ガスは、焼却炉を著しく損傷すること、および焼却時に大気中へ排出されるガスによる酸性雨増大の危険性が指摘されている。

さらに近年では、前記塩化水素ガスはダイオキシン等きわめて毒性が高い物質

の発生原因としても指摘され、人体や地球環境への悪影響などが懸念されており、その代替材料の開発が望まれている。

このような環境問題に発展する素材は、塩化ビニル系プラスチックだけではなく、ハロゲン原子を含有する重合体を利用したプラスチック全般にわたる。

そこで、これら環境問題に発展する素材の代替材料として、ハロゲン原子を含有しない重合体、すなわち非ハロゲン系プラスチックの開発が期待されているのが現状である。

#### 【0006】

こうした課題を解決する目的で、プラスチック中の塩素原子の含有量を低減する手法、すなわち塩化ビニルとそれ以外の高分子材料を複合化する試みが提案されている。こうした手法の例として、例えば特開昭60-258241号公報、特開昭61-185518号公報、特開昭61-207418号公報等を挙げることができる。これらの公報では、塩化ビニル重合体とアクリル重合体を複合化することにより、塩素原子の含有量が低減されたプラスチックが提案されている。

しかしながらこれらのプラスチックはハロゲン原子の含有量がやや低減されたとはいえ、本質的にハロゲン原子を含有するものであり、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシン等を発生する可能性に関しては従来の塩化ビニル系プラスチックと変わらないものであり、課題の本質的な解決に至っていない。

#### 【0007】

そこでハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系プラスチックとして、特開平7-233299号公報や特開平8-295850号公報ではアクリル系重合体微粒子を用いたプラスチックを提案している。

しかしながら、これら公報記載のアクリル系プラスチックは、まだ従来の塩化ビニル系プラスチックに比べ作業性に劣るという欠点がある。

これは、塩化ビニル系プラスチックに比べてアクリル系のプラスチックは、最低限必要な可塑剤の量が非常に多くなり、また得られるプラスチックの粘度もかなり高くなるため、流動性が低くなる傾向にあるからである。

また、前記公報記載のプラスチックは経時的な粘度上昇が大きく貯蔵安定性が

劣り、可使時間が短いという欠点もある。

また、塩化ビニル系プラスチゾルに較べると、ゾルを成膜させる時点で、短時間の加熱で速やかに成膜させて、強靱な硬化塗膜を得ることができないといった加工性に劣るという欠点もある。

【0008】

その他にも非ハロゲン系プラスチゾルとして幾つかの材料が提案されているが、いずれも重合体の組成などに関する改良提案であり、プラスチゾルの作業性や加工性に影響を与えるような重合体微粒子の構造に関する改良提案はなされていない状況であった。

【0009】

このように、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシン等の有害な物質の原因となるハロゲン原子を含有せず、かつ良好な作業性および加工性を有する非ハロゲン系プラスチゾルは知られていないのが現状であった。

【0010】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、環境にやさしい素材、つまり少ない可塑剤量で配合でき、かつ低粘度で可使時間が長く貯蔵安定性に優れた非ハロゲン系プラスチゾル用重合体微粒子、それを用いた非ハロゲン系プラスチゾル組成物、およびそれを用いた優れた強度を有する物品を得ることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、少ない可塑剤量で配合でき、かつ低粘度で流動性が高く可使時間が長く貯蔵安定性に優れるといったプラスチゾルの作業性（以下、作業性と略す）、および短時間の加熱で速やかに成膜すること、得られる塗膜の物性が良好であるといった非ハロゲン系プラスチゾルの加工性（以下、加工性と略す）の良否は、重合体微粒子の比表面積により決定されることを見出した。

具体的には、塩化ビニル系重合体微粒子に較べて従来のアクリル系重合体微粒子は、①比表面積が大きすぎて可塑剤と接触する面積が大きい、あるいは逆に比

表面積が小さすぎて可塑剤と接触する面積が小さい；②吸油量が高く可塑剤の多くは重合体微粒子の内部に吸収されてしまう；ことがこのような問題の要因であることを見いだした。

そこで、さらにこの点について追及した結果、窒素ガス吸着法により測定した比表面積の値が  $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の非ハロゲン系重合体微粒子を用いれば、作業性や加工性に優れる非ハロゲン系プラスチック組成物が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

#### 【0012】

すなわち本発明は、ハロゲン原子を含有せず、かつ窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が  $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であるプラスチック用重合体微粒子、それを用いた非ハロゲン系プラスチック組成物、およびそれを用いた物品にある。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

#### 【0014】

本発明であるプラスチック用重合体微粒子は、ハロゲン原子を含有せず、かつ窒素ガス吸着法で測定した比表面積の値が  $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲内であることが必要である。

プラスチック用重合体微粒子（以下、重合体微粒子と略す）の比表面積の値が  $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲内であれば、ハロゲン原子を含有しなくても、塩化ビニル系プラスチックと同等以上の作業性および加工性を得られることを見出した。

#### 【0015】

重合体微粒子は経時的に可塑剤を吸収して膨潤していくため、重合体微粒子の比表面積が  $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えると、可塑剤と接触する面積が大きくなるため可塑剤の吸収速度が速くなり、短時間で大きく膨潤していく傾向にあるためゲル化・成膜の工程が短時間ですむという点では好ましいが、これを用いたプラスチック組成物の増粘率が高くなり、配合に必要な可塑剤量が多くなり、高粘度で

可使時間が短く貯蔵安定性および作業性が不良となる傾向にある。

【0016】

また、重合体微粒子の比表面積が  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であると、配合に必要な可塑剤量が少なくても粘度が低くなり、また経時的な増粘が抑制される傾向にあり作業性に優れたプラスチゾルを与える傾向となる。しかしながら可塑剤と接触する面積が小さすぎるため、これを用いたプラスチゾル組成物を成膜させる加熱加工の工程において、重合体微粒子が可塑剤を吸収する速度が遅くなる傾向にある。そのため、このような比表面積が小さい重合体微粒子では短時間の加熱で十分にゲル化を進行させることができず、成膜が不良となり、結果的には強靱な硬化塗膜を与えることができず、加工性が不良となる傾向にある。

【0017】

本発明において、重合体微粒子の比表面積のより好ましい範囲は、 $1.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲である。この範囲の比表面積を有する重合体微粒子の場合には、これを用いたプラスチゾル組成物の配合に必要な可塑剤量は非常に少量でも該プラスチゾル組成物の粘度を大幅に低減させることが可能であり、かつその加熱成膜工程では短時間での良好な成膜が可能であるという、本発明の課題をすべてを満足する、バランスがとれた優れたプラスチゾル組成物が得られるため特に好ましい。

【0018】

また、本発明において、可塑剤の配合量を一定にして、吸油量の異なる重合体微粒子を用いたプラスチゾル組成物の粘度比較をしたところ、吸油量が大きい重合体微粒子のほうが非常に高粘度のプラスチゾル組成物となる傾向にあることがわかり、本発明者らは、重合体微粒子の比表面積に加え、重合体微粒子の吸油量もまた非ハロゲン系プラスチゾル組成物の作業性、加工性の点で支配的な因子であることを見いだした。

【0019】

すなわち、吸油量が大きい重合体微粒子を用いて低粘度のプラスチゾル組成物を得る場合は、非常に多くの可塑剤を配合しなければならない。しかしながら、可塑剤の配合量が多いということは、これを加工して得た製品の強度、硬度、弾



性率、耐候性、耐久性、可塑剤移行性などの諸物性の低下につながるもので好ましくない。

特に、高速塗布を行うカレンダー加工用途、たとえば壁紙、クロス、鋼板塗料などの産業分野においては、高粘度のプラスチック組成物ではまったく加工不可能になる。またこれらの用途では低粘度と同時に、流動性に富んで平滑な塗膜表面を与えることが重要になるため、この点でも吸油量が少ない重合体微粒子であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

そこで、本発明の重合体微粒子の好適な吸油量の範囲を検討したところ、アマニ油で測定した場合の好適な吸油量範囲が  $0.8 \text{ cc/g}$  以下であることがわかった。この吸油量が  $0.8 \text{ g/cc}$  以下の範囲である重合体微粒子を用いたプラスチック用組成物であれば、用途を限定されず、あらゆる分野においての作業性が良好である。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の重合体微粒子は、ハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系重合体であれば特に限定はせず、アクリル系重合体、スチレン系重合体、ブタジエン系重合体、酢酸ビニル系重合体等、幅広く用いることが可能である。

またこれらの共重合体、たとえばスチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル-酢酸ビニル共重合体、等を利用することが可能である。

これらの重合体は用途に応じて選択することができ、例えば高いゴム弾性を必要とする場合にはスチレン-ブタジエン共重合体を利用し、可塑剤に対する高い相溶性を必要とする場合にはアクリル系重合体またはアクリル-酢酸ビニル共重合体を利用する等の手段が考えられる。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の重合体微粒子は、これを与えるモノマーがアルキルメタクリレートおよび/またはアルキルアクリレートが 50 質量%以上からなることが好ましい。

アルキルメタクリレートおよび/またはアルキルアクリレートは非ハロゲン系重合体の中でもモノマー群が豊富であり、幅広いガラス転移温度および幅広い溶

解度パラメーターを有する共重合体を調製することが容易だからである。

したがって、アルキルメタクリレートおよび／またはアルキルアクリレートを 50 質量%以上用いることにより、重合体と可塑剤との相溶性を自由にコントロールすることができ、プラスチックにおいて重要な貯蔵安定性（貯蔵時の経時的な増粘を抑制すること）および成膜後の可塑剤保持性（塗膜が可塑剤と良好に相溶し、可塑剤を経時的にブリードアウトしないこと）の両立をすることが容易となる。

#### 【0023】

また重合体のガラス転移温度を任意に調整することにより、目的とする用途に応じた硬度、強度、伸度、弾性率を有する塗膜を得ることが可能である。

アルキルメタクリレートおよび／またはアルキルアクリレートの比率が 50 mol% よりも低い場合、上記のようなアクリル系重合体の特徴が発現されにくく、プラスチック用重合体の設計の自由度が低い傾向にある。

#### 【0024】

上述のアルキルメタクリレートおよび／またはアルキルアクリレートの具体例としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類、あるいはシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の環式アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類などが挙げられる。

#### 【0025】

中でも好ましくはメチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートである。これらのモノマーは容易に入手することができ、工業的な実用化の上で有意義である。ただし上記のモノマーに限定されるものではない。

#### 【0026】

またこれ以外のモノマーの具体例としては、例えばメタクリル酸、アクリル酸

、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸 2-サクシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸 2-マレインロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸 2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸 2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有モノマー、アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、アセトアセトキエチル（メタ）アクリレート等のカルボニル基含有（メタ）アクリレート類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート類、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類、さらにアクリルアミド及びその誘導体として例えばジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等、さらにはスチレン及びその誘導体、酢酸ビニル、ウレタン変性アクリレート類、エポキシ変性アクリレート類、シリコーン変性アクリレート類、等が広く利用可能であり、用途に応じて使い分けることが可能である。

【0027】

本発明の重合体微粒子は、その粒子中心部から周辺部に向けて同心円状に 2 段階以上の組成の異なる重合体層を有するものであることが好ましい。

これは、塩化ビニル系重合体に代表されるハロゲン系重合体が強い分子間凝集力を有するのに対して、アクリル系重合体など非ハロゲン系重合体がこのような強い分子間凝集力を持たないことが理由である。

【0028】

これを詳細に説明すると、塩化ビニル系重合体では強い分子間凝集力により、上記のような同心円状の粒子構造を用いなくても、貯蔵中の可塑剤の侵入速度が低く、プラスチゾル組成物の貯蔵安定性が良好になるのに対して、アクリル系重合体などの非ハロゲン系重合体では強い分子間凝集力が無いため、上記のような同心円状の粒子構造を用いて組成に傾斜を設け、可塑剤の侵入速度に傾斜をつける方法を利用することによって、プラスチゾル組成物の貯蔵安定性と加熱時のゲル化成膜性の両立が容易になるからである。

## 【0029】

このような粒子構造の具体例として、例えばコア重合体とシェル重合体の2層から成るコア-シェル型や、3段階以上の層構造から成る多段階型、あるいはこれらの各層を非常に薄くして連続的に近い組成変化を有するグラディエント型などが挙げられる。中でも、重合体粒子の調製の容易さ等から考えて、コアシェル型の粒子構造が便利であるが、これに限定されるものではない。

## 【0030】

このような粒子中心部から周辺部に向けて同心円状に2段階以上の組成の異なる重合体層を有する重合体粒子は、水系媒体中での乳化重合、シード乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、微細懸濁重合などの重合技術を利用することが可能である。また水系媒体でなくても、有機媒体中での分散重合、あるいは水/有機混合媒体中での分散重合、さらには有機媒体中での沈殿重合などが利用可能である。

また目的に応じてこれらの重合技術を複数個組み合わせた複合的な重合技術を用いることも可能である。

## 【0031】

中でも、コアシェル型粒子、多段型粒子、グラディエント型粒子など粒子構造を制御したい場合には、乳化重合、シード乳化重合、ソープフリー重合を用いることが実用的であり、粒子構造を制御しやすい点、また得られる重合体の分子量が高く塗膜の物性が良好になる点などから好ましい。また微細懸濁重合も、比較的容易に比表面積が最適範囲にある重合体微粒子が得られる点、重合後のアルカリ加水分解などの後処理によりコア-シェル構造を導入できる点などから好まし

い。

【 0 0 3 2 】

本発明の重合体微粒子は、比表面積の値が  $0.6 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲内であれば、特にその二次あるいはそれ以上の高次構造であっても制限されない。具体的には、例えば一次粒子が弱い凝集力で凝集した二次粒子、一次粒子が強い凝集力で凝集した二次粒子、熱により相互に融着した二次粒子といった二次粒子構造をとることが可能であり、さらにはこれらの二次粒子を顆粒化などの処理によってより高次粒子の構造をもたせることも可能である。

これらの高次粒子の構造は、例えば重合体微粒子の粉立ちを抑制したり流動性を高める等、作業性を改善する目的で行うこともできるし、重合体微粒子の可塑剤に対する分散状態を改質する等、物性の改善のためにも行うこともでき、用途と要求に応じて設計することが可能である。

【 0 0 3 3 】

これらの重合技術により得られる重合体微粒子含有分散液から重合体微粒子を回収する方法は特に限定せず、噴霧乾燥法（スプレードライ法）、凝固法、凍結乾燥法、遠心分離法、濾過法など公知の方法を利用することが可能である。中でも噴霧乾燥法は粒子の性状を制御しやすい点や生産性などの点で優れている。

【 0 0 3 4 】

本発明のプラスチック組成物は、前述した重合体微粒子を可塑剤中に分散させたものである。

ここで用いる可塑剤は特に限定されるものではないが、この具体例としては、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル等のフタル酸ジアルキル系、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルベンジル系、フタル酸アルキルアリール系、フタル酸ジベンジル系、フタル酸ジアリール系、あるいはリン酸トリクレシル等のリン酸トリアリール系、リン酸トリアルキル系、リン酸アルキルアリール系、さらにはアジピン酸エステル系、エーテル系、ポリエステル系、エポキシ化大豆油等の大豆油系、等が利用可能である。

これらはそれぞれの可塑剤に応じた特色、すなわち耐寒性、難燃性、耐油性、

低粘度、低チキソ性等を、プラスチゾル組成物に要求される物性に応じて配合することができる。

中でも作業性、低毒性などの点でも実用的であるという点から、フタル酸エステル系可塑剤が好ましい。

またこれらの可塑剤は 1 種を単独で用いるだけでなく、目的に応じて 2 種以上の可塑剤を混合して用いることも可能である。

#### 【0035】

この可塑剤中と重合体微粒子の配合割合は、得られるプラスチゾル組成物の用途や目的に応じて異なるため、適宜選択すればよく限定されるものではない。

一般には、重合体微粒子 100 質量部に対して可塑剤 50～300 質量部の範囲であればよいが、塗膜の物性を損なうことなく、また充填材の配合量によらずゾル組成物の粘度を好適範囲に保つには 60～200 質量部の範囲が好ましい。

重合体微粒子 100 質量部に対して、可塑剤が 50 質量部より少ない場合には、重合体微粒子の性状や充填材の配合量のいかんにかかわらずゾル化が困難となったりゾル粘度が著しく高くなり取り扱い性が不良となる傾向にあり、300 質量部より多い場合には、プラスチゾル組成物を加熱して成膜した場合、樹脂の可塑化が進行しすぎるため、塗膜強度が低下したりタックが生じる等の弊害が発生する傾向にある。

#### 【0036】

本発明のプラスチゾル組成物は、用途に応じて各種の添加剤を配合することができる。具体的には、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、パライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ペンナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム等の充填材、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、さらにミネラルターペン、ミネラルスピリット等の希釈剤、さらに消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤、等を自由に配合することが可能である。

本発明の非ハロゲン系プラスチゾル組成物を使用した物品としては、特に限定されず、壁紙、自動車用アンダーコート、自動車用ボディーシーラー、カーペットバックキング材、床材、塗料、玩具等の広範な分野で使用可能であり、このよう

な物品は人体や地球環境へ影響を及ぼさないものであり、その産業的価値は多大である。

【0 0 3 7】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて説明する。

実施例中の評価方法は以下の通りである。

なお、プラスチゾルの作業性の目安として、「可塑剤量」、「粘度」および「貯蔵安定性」を用い、また加工性の目安として下記条件で成膜させた場合の「硬化塗膜の強度」を用いた。

〔比表面積〕

重合体微粒子の表面積を窒素吸着式表面積測定器（堀場製作所（株）製、S A - 6 2 0 0）を用いて測定し、重合体微粒子 1 g あたりの比表面積を算出した。

（単位： $\text{m}^2 / \text{g}$ ）

〔吸油量〕

重合体微粒子の吸油量を J I S K - 5 1 0 1 に記載された方法により測定した。（単位： $\text{c c} / \text{g}$ ）

〔可塑剤量〕

重合体微粒子に可塑剤を徐々に配合し、流動性が生じた時点をもってプラスチゾル配合に最低限必要な可塑剤量とした。（単位： $\text{p h r}$ ）

◎：8 0 以下

○：1 0 0 以下

△：1 2 0 未満

×：1 2 0 以上

〔プラスチゾル組成物の粘度〕

重合体微粒子 1 0 0 質量部に対して、可塑剤としてジイソノニルフタレートを経 1 0 0 質量部配合し、これを混練して得られたプラスチゾル組成物を、恒温水槽にて 2 5℃に保温した後、B M 型粘度計（東機産業（株）製、4 号ロータ）を用いて、回転数 6 r p m において粘度を測定した。（単位： $\text{P a} \cdot \text{s}$ ）

◎：1 0 未満

○：10以上20未満

△：20以上50未満

×：50以上

【0038】

〔貯蔵安定性〕

粘度測定時と同様にして得たプラスチゾル組成物を30℃の恒温室にて保温し、1週間後に取り出して再び粘度を測定した。プラスチゾルの増粘率は以下のようにして計算した。（単位：％）

（貯蔵安定性試験後の粘度／初期の粘度）×100（％）

◎：40未満

○：40以上60未満

△：60以上100未満

×：100以上

〔ゲル化塗膜の作成、および強度の測定〕

上記のようにして得られたプラスチゾル組成物をガラス板の上に2mm厚に塗布し、180℃×10分加熱してゲル化・成膜させ、均一な硬化塗膜を得た。この硬化塗膜をガラス板から剥離した後、ダンベル形状3号形に裁断して試験片とし、テンシロン測定器により硬化塗膜の強度の測定を行った。なお、試験速度は200mm／分、ロードセル定格980N、測定した時の環境温度は25℃であった。（単位：MPa）

◎：3.0以上

○：2.0以上3.0未満

△：1.0以上2.0未満

×：1.0未満

〔加工性〕

粘度及び強度の総合評価を、下記の基準で行う。

◎：粘度及び強度の両方が◎

○：粘度及び強度のどちらか一方が○、◎

△：粘度及び強度のどちらか一方が○、△



×：粘度及び強度のどちらか一方が×、△

【0039】

# <実施例 1>

## [重合体微粒子 (A1) の調製]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した 5 リットルの 4 つ口フラスコに、純水 1414 g を入れ、30 分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート 45.6 g、n-ブチルメタクリレート 34.9 g を入れ、150 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温した。内温が 80℃ に達した時点で、28 g の純水に溶解した過硫酸カリウム 0.70 g を一度に添加し、ソープフリー重合を開始した。そのまま 80℃ にて攪拌を 60 分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 638.4 g、n-ブチルメタクリレート 487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックス O-TP）9.80 g、純水 490.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 3 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 294.6 g、i-ブチルメタクリレート 179.1 g、メタクリル酸 14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックス O-TP）4.20 g、純水 210.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 1.5 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8 型）を用いて、入口温度 170℃、出口温度 75℃、アトマイザ回転数 25000 rpm にて噴霧乾燥し、重合体微粒子 (A1) を得た。このものの重量平均分子量は 68.4 万であった。

得られた重合体微粒子 (A1) の比表面積を測定したところ、 $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、また、アマニ油に対する吸油量を測定したところ、 $0.70 \text{ cc/g}$  であった。

【0040】

〔プラスチック組成物の調製〕

得られた重合体微粒子（A1）100重量部に対し、ジイソノニルフタレート（DINP）100重量部を添加し、ディスパーミキサーにて混合・攪拌し、さらに減圧脱泡を行って均一なプラスチック組成物を得た。

このものの初期粘度は8.4 Pa・S、貯蔵安定性は32%と、良好な作業性を示した。またこれを上述の条件により加熱成膜させた時の塗膜強度は3.8 MPaと良好な加工性を示した。

【0041】

＜実施例2、4、6＞

〔重合体微粒子（A2、A4、A6）の調製〕

最初にフラスコに仕込む純水の量を、（A2）は720g、（A4）は2240g、（A6）は1120gとし、かつ表1に示す組成および配合量からなるモノマー乳化液を用いる以外は重合体微粒子（A1）の調製方法と同様にして重合体微粒子（A2）、（A4）、および（A6）を得た。これらの重合体微粒子の比表面積および吸油量を測定し、その結果を表1に示した。

〔プラスチック組成物の調製〕

また得られた重合体微粒子（A2）、（A4）、（A6）は、実施例1と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチック組成物とし、実施例1と同様の評価方法によりプラスチック組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表2に記載した。

【0042】

＜実施例3＞

〔重合体微粒子（A3）の調製〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート45.6g、n-ブチルメタクリレート34.9gを入れ、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶

解した過硫酸カリウム 0.70 g を一度に添加し、ソープフリー重合を開始した。そのまま 80℃ にて攪拌を 60 分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 911.8 g、n-ブチルメタクリレート 696.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックス O-TP）14.00 g、純水 700.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 5 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、実施例 1 と同じ手法で噴霧乾燥を行い、重合体微粒子（A3）を得た。この比表面積および吸油量を測定して、その結果を表 1 に示した。

#### 〔プラスチック組成物の調製〕

また得られた重合体微粒子（A3）は、実施例 1 と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチック組成物とし、実施例 1 と同様の評価方法によりプラスチック組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表 2 に記載した。

#### 【0043】

#### ＜実施例 5、8、9＞

#### 〔重合体微粒子（A5、A8、A9）の調製〕

表 1 に示す組成および配合量からなるモノマー乳化液を用い、さらに初期仕込みに乳化剤として、（A5）はポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（（株）花王製、商品名：エマルゲン 920）14.0 g、（A8）はポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（（株）花王製、商品名：エマルゲン 930）14.0 g、（A9）は混合脂肪酸ナトリウム（（株）花王製、商品名：フリーマルセル）28.0 g を用いる以外は、重合体微粒子（A1）の調製方法と同様にして重合体微粒子（A5）、（A8）、および（A9）を得た。これらの重合体微粒子の比表面積および吸油量を測定し、その結果を表 1 に示した。

#### 〔プラスチック組成物の調製〕

また得られた重合体微粒子（A5）、（A8）、（A9）は、実施例 1 と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチック組成物とし、実施例 1 と同様の評価方法によりプラスチック組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表

2に記載した。

【0 0 4 4】

<比較例 1>

〔重合体微粒子（A 7）の調製〕

メチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートの混合物（混合比率：モル比90／10）を、分散安定剤としてポリアクリル酸ナトリウムを用いて高速攪拌条件下において微細懸濁重合させ、得られた微細ビーズ重合体をふるいを用いて分級することにより、平均粒子径約20ミクロンの重合体微粒子（A 7）を得て、比表面積および吸油量を測定した。その結果は表1に示した。

〔プラスチゾル組成物の調製〕

また得られた重合体微粒子（A 7）は、実施例1と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチゾル組成物とし、実施例1と同様の評価方法によりプラスチゾル組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表2に記載した。

【0 0 4 5】

<比較例 2>

特開平7-233299号公報に記載された実施例に従い、重合体微粒子（A 8）を得て、比表面積および吸油量を測定した。その結果は表1に示した。

〔プラスチゾル組成物の調製〕

また得られた重合体微粒子（A 8）は、実施例1と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチゾル組成物とし、実施例1と同様の評価方法によりプラスチゾル組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表2に記載した。

【0 0 4 6】

<比較例 3>

特開平7-233303号公報に記載された実施例に従い、重合体微粒子（A 9）を得て、比表面積および吸油量を測定した。その結果は表1に示した。

〔プラスチゾル組成物の調製〕

また得られた重合体微粒子（A 9）は、実施例1と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチゾル組成物とし、実施例1と同様の評価方法によりプラスチゾル組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表2に記載した。

【 0 0 4 7 】

<比較例 4、5>

市販されている塩化ビニル重合体微粒子（日本ゼオン（株）製）をふるいを用いて分級し、重合体微粒子（A 1 0）、（A 1 1）を得て、比表面積および吸油量を測定した。その結果は表 1 に示した。

〔プラスチック組成物の調製〕

また、得られた重合体微粒子（A 1 0）、（A 1 1）は、実施例 1 と同様の手法により可塑剤と配合してプラスチック組成物とし、実施例 1 と同様の評価方法によりプラスチック組成物の物性および硬化塗膜の物性を測定し、これを表 2 に記載した。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

重合体微粒子	分散液			重合体微粒子の物性		
	ハロゲン原子の有無	組成（モル比率）	コア/シェル比	粒子構造	比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）	吸油量（ $\text{g}/\text{cc}$ ）
A 1	無し	コア：MMA/nBMA=65/35 シェル：MMA/iBMA/MAA=65/28/7	70/30	コア/シェル	8. 1	0. 70
A 2	無し	コア：MMA/nBMA=65/35 シェル：MMA/iBMA/MAA=65/28/7	70/30	コア/シェル	4. 5	0. 55
A 3	無し	MMA/nBMA=65/35	—	均一	0. 8	0. 62
A 4	無し	コア：MMA/nBMA=65/35 シェル：MMA/iBMA/MAA=65/28/7	70/30	コア/シェル	12. 1	0. 80
A 5	無し	コア：MMA/nBMA=65/35 シェル：MMA/iBMA/MAA=65/28/7	70/30	コア/シェル	17. 5	1. 00
A 6	無し	コア：MMA/St/nBMA=60/20/20 シェル：MMA/St/MAA=68/30/2	70/30	コア/シェル	5. 6	0. 62
A 7	無し	MMA/nBMA=90/10	90/10	均一	0. 4	0. 40
A 8	無し	コア：iBMA=100 シェル：MMA/MAA=99/1	23/77	コア/シェル	26. 0	1. 10
A 9	無し	コア：iBMA=100 シェル：MMA/MAA=99/1	23/77	コア/シェル	50. 0	1. 20
A 1 0	有り	VC	100	均一	1. 2	0. 58
A 1 1	有り	VC	100	均一	2. 8	0. 55

【 0 0 4 9 】

表 1 中の略号は以下の通りである。

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：n－ブチルメタクリレート

iBMA：i－ブチルメタクリレート

M A A : メタクリル酸

S t : スチレン

V C : 塩化ビニル

【 0 0 5 0 】

【表 2】

	重合体微粒子		プラスチゾル組成物の評価結果			塗膜
	種類	塩素原子の有無	可塑剤量 (phr)	粘度 (Pa・s)	貯蔵安定性 (増粘率:%)	強度 (MPa)
実施例 1	A1	無し	◎(70)	◎( 8.4)	◎( 32)	◎(3.8)
実施例 2	A2	無し	◎(60)	◎( 8.3)	◎( 28)	◎(3.5)
実施例 3	A3	無し	◎(50)	◎( 6.3)	◎( 17)	○(2.8)
実施例 4	A4	無し	○(80)	○(17.1)	○( 48)	◎(3.3)
実施例 5	A5	無し	○(85)	○(16.5)	○( 55)	◎(3.8)
実施例 6	A6	無し	◎(70)	◎( 7.6)	◎( 33)	○(2.7)
比較例 1	A7	無し	○(50)	◎( 6.5)	◎( 10)	×(0.3)
比較例 2	A8	無し	△(115)	△(82.7)	×(250)	△(1.7)
比較例 3	A9	無し	×(130)	×(>100)	×(>200)	△(1.5)
比較例 4	A10	有り	◎(50)	◎( 6.5)	◎( 14)	◎(3.8)
比較例 5	A11	有り	◎(50)	◎( 7.7)	◎( 18)	◎(4.1)

【 0 0 5 1 】

〔各実施例の考察〕

<実施例 1、2>

実施例 1 および 2 は、本発明の重合体微粒子の比表面積が最も好ましい範囲であり、かつ吸油量、モノマーの種類、粒子構造の点においても好ましい範囲にある場合である。

この場合、塩化ビニル等のハロゲン含有モノマーを用いていないため、これより得られるプラスチゾルもハロゲンを含有していない。またこれらの重合体微粒子は比表面積および吸油量が最適範囲にあるため、プラスチゾルを配合するのに必要な可塑剤の量が少なく、非常に良好な粘度および増粘率を与えた。また粒子構造もコアシェル型構造であるため、これらのプラスチゾル組成物の物性を満足しつつ良好な硬化塗膜の強度が得られることがわかる。

【 0 0 5 2 】

<実施例 3>

実施例 3 は均一構造の重合体微粒子である。この重合体微粒子の平均粒子径は

実施例 1 および 2 の場合と較べると大きく、比表面積は  $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$  でより好ましい範囲には入っていないが、本発明に必要な範囲にある。したがって、実施例 3 で得られたプラスチゾル組成物の粘度は低く良好であり、増粘率も低く良好である。

【0053】

## &lt;実施例 4&gt;

実施例 4 はコアシェル構造の重合体微粒子であるが、比表面積が最も好ましい範囲から外れており、実施例 1 および 2 に較べるとプラスチゾル組成物の粘度がやや高めになっている。ただし本発明に必要な範囲には入っているため、プラスチゾル組成物の粘度は十分に低く良好である。

【0054】

## &lt;実施例 5&gt;

実施例 5 は実施例 4 よりもやや吸油量が多く、好ましい範囲から外れた重合体微粒子の場合である。そのため実施例 4 に較べるとゾルを調製するために必要な可塑剤量がやや多くなっているが、本発明の構成要件を満たしているため、プラスチゾル組成物の粘度は十分に低く良好である。

【0055】

## &lt;実施例 6&gt;

実施例 6 は重合体微粒子の比表面積、吸油量、粒子構造といった点では最も好ましい条件を満たしているが、重合体を与えるモノマーがアクリルモノマーだけでなくスチレンをも併用している場合である。この場合にはプラスチゾルの増粘率と塗膜の強度とのバランスがやや低下し、最も好ましい場合に較べるとやや劣るが、本発明に必要な範囲に入っているため、本発明が意図する改良効果は十分に得られる。

【0056】

## &lt;比較例 1&gt;

比較例 1 は懸濁重合で製造された重合体であり、その比表面積は  $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$  と非常に小さく、本発明の特許請求の範囲外にある。これより得られるプラスチゾル組成物は、非常に少ない可塑剤量で配合できるという利点はあるものの、

これを加熱して成膜させた時の重合体の溶解速度が遅く、短時間で均一な塗膜を形成せず、得られる硬化塗膜の強度が著しく劣っていることがわかる。

このように懸濁重合で製造しているために重合体の分子量が低く、プラスチゾル組成物の増粘率が高く加工性が不良となることがわかる。

【0057】

<比較例 2、3>

比較例 2 および 3 はコアシェル構造を有するアクリル重合体微粒子を用いているが、重合体微粒子の比表面積が本発明の特許請求の範囲外の例である。比較例 2 で用いる重合体微粒子 (A 8) の比表面積は  $26.0 \text{ m}^2/\text{g}$  と非常に高く、プラスチゾル組成物を得るのに必要な可塑剤の量は 115 質量部であった。また実施例 1 と同じ条件で評価した場合にはプラスチゾル組成物の粘度は非常に高く、これを塗工することはできない状態だった。また比較例 3 で用いる重合体微粒子 (A 9) の比表面積は  $50.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、さらに高い。これを用いた場合には、プラスチゾル組成物を得るために必要な可塑剤の量は 130 質量部と非常に多くなってしまった。またこれを実施例 1 と同じ条件で評価を行うと、プラスチゾル組成物の粘度が測定不能の高粘度となり、まったく使用不可能であった。

【0058】

<比較例 4、5>

比較例 4、5 は、市販の塩化ビニル重合体を利用した例である。いずれの場合も重合体微粒子の比表面積および吸油量は本発明の範囲内にあるため、プラスチゾルの粘度や増粘率、また塗膜の強度といった点では優れているが、ハロゲン原子を含有する材料であるため、そもそも本発明が主旨とする非ハロゲン系材料という点では異なるが、従来技術と本願発明との性能比較ができるよう挙げたものである。

【0059】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の非ハロゲン系プラスチゾル用重合体微粒子、それを用いたプラスチゾル組成物、及びそれを用いた物品は、ハロゲン原子を含有



しないため、焼却時などに塩化水素ガスやダイオキシン等の物質を排出しないにもかかわらず、少量の可塑剤で非ハロゲン系プラスチック組成物に配合が可能であり、低粘度で作業性や加工性に優れた非ハロゲン系プラスチック組成物を提供することができ、その工業的意義および地球環境保全にもたらす効果は著大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】少量の可塑剤で配合でき、作業性および加工性に優れた非ハロゲン系プラスチックを与えることのできる重合体微粒子を得る。

【解決手段】重合体微粒子の比表面積の値が  $0.6 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲である重合体微粒子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
氏 名	三菱レイヨン株式会社

